

DIPHENYL SULFONE DERIVATIVE AND RECORDING MATERIAL PREPARED THEREFROM

Patent number: WO9533714

Publication date: 1995-12-14

Inventor: FUJII HIROSHI (JP); KANEKO RYUICHI (JP); SATOH SHINICHI (JP)

Applicant: NIPPON SODA CO (JP); FUJII HIROSHI (JP); KANEKO RYUICHI (JP); SATOH SHINICHI (JP)

Classification:

- **international:** C07C317/22; C07C323/20; B41M5/155

- **european:** B41M5/155; B41M5/30D4B2; C07C317/22

Application number: WO1995JP01072 19950601

Priority number(s): JP19940147146 19940606; JP19950108058 19950407

Also published as:



EP0764635 (A1)



US6103661 (A1)



US5801288 (A1)



FI964883 (A)



EP0764635 (A4)

[more >>](#)

Cited documents:



US3522210



JP5194368

[Report a data error here](#)

Abstract of WO9533714

A diphenyl sulfone derivative represented by general formula (I), and a recording material containing at least one such derivative and being excellent in the preservability of non-image area and resistances to plasticizer and oil. In formula (I), Y represents a linear or branched (un)-saturated C1-C12 hydrocarbon group, a C1-C8 hydrocarbon group having an ether linkage, or a group of general formula (a) (wherein R represents methylene or ethylene); R<1>, R<2>, R<3> and R<4> represent each lower alkyl or lower alkenyl; m represents an integer of 0, 1 or 2; and n, p, q and r represent each an integer of 0 to 4, provided when n, p, q and r are each 2 or above, R<1>, R<2>, R<3> and R<4> may be each different from one another.

Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide

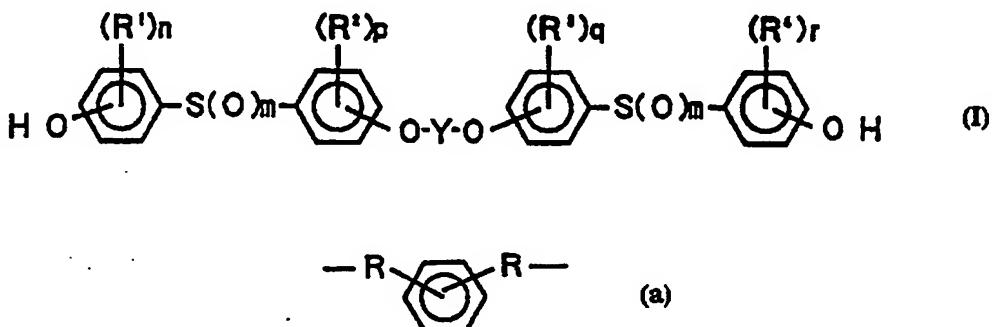


特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(51) 国際特許分類6 C07C 317/22, 323/20, B41M 5/155	A1	(11) 国際公開番号 WO95/33714
		(43) 国際公開日 1995年12月14日 (14.12.95)
(21) 国際出願番号 (22) 国際出願日	PCT/JP95/01072 1995年6月1日 (01.06.95)	(81) 指定国 AU, CN, FI, KR, US, 欧州特許(AT, BE, CH, DE, DK, ES, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).
(30) 優先権データ 特願平6/147146 1994年6月6日 (06.06.94) JP 特願平7/108058 1995年4月7日 (07.04.95) JP		添付公開書類 国際調査報告書
(71) 出願人 (米国を除くすべての指定国について) 日本曹達株式会社(NIPPON SODA CO., LTD.)[JP/JP] 〒100 東京都千代田区大手町2丁目2番1号 Tokyo, (JP)		
(72) 発明者: および (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ) 藤井 博(FUJII, Hiroshi)[JP/JP] 佐藤真一(SATOH, Shinichi)[JP/JP] 〒290 千葉県市原市五井南海岸12-54 日本曹達株式会社 機能製品研究所内 Chiba, (JP)		
金子隆一(KANEKO, Ryuichi)[JP/JP] 〒202 東京都保谷市柳沢1-5-3 Tokyo, (JP)		
(74) 代理人 弁理士 東海裕作(TOKAI, Yusaku) 〒100 東京都千代田区大手町2丁目2番1号 日本曹達株式会社内 Tokyo, (JP)		

(54) Title : DIPHENYL SULFONE DERIVATIVE AND RECORDING MATERIAL PREPARED THEREFROM

(54) 発明の名称 ジフェニルスルホン誘導体及びそれを用いた記録材料

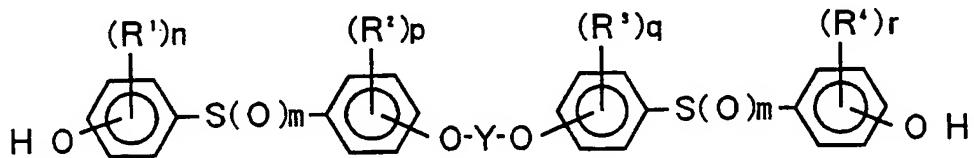


(57) Abstract

A diphenyl sulfone derivative represented by general formula (I), and a recording material containing at least one such derivative and being excellent in the preservability of non-image area and resistances to plasticizer and oil. In formula (I), Y represents a linear or branched (un)-saturated C₁-C₁₂ hydrocarbon group, a C₁-C₈ hydrocarbon group having an ether linkage, or a group of general formula (a) (wherein R represents methylene or ethylene); R¹, R², R³ and R⁴ represent each lower alkyl or lower alkenyl; m represents an integer of 0, 1 or 2; and n, p, q and r represent each an integer of 0 to 4, provided when n, p, q and r are each 2 or above, R¹, R², R³ and R⁴ may be each different from one another.

(57) 要約

本発明は下記式(I)で表されるジフェニルスルホン誘導体および該誘導体を少なくとも一種以上含有することを特徴とする記録材料であり、地肌の保存性が良く、耐可塑剤性、耐油性の優れた記録材料が得られる。



(I)

[式中、Yは鎖状あるいは分岐鎖を有していてもよい、飽和あるいは不飽和の炭素数1～12の炭化水素基、エーテル結合を有する炭素数1～8の炭化水素基または、



(Rはメチレン基またはエチレン基を表す)を示し、R¹、R²、R³及びR⁴は低級アルキル基又は低級アルケニル基を示し、mは0又は2以下の整数を、n、p、q及びrは0又は4以下の整数を示す。但し、n、p、q及びrが2以上である場合のR¹、R²、R³及びR⁴で表される置換基のそれぞれは異なってよい。]

情報としての用途のみ

PCTに基づいて公開される国際出願をパンフレット第一頁にPCT加盟国を同定するために使用されるコード

AM	アルメニア	EE	エストニア	LK	シリランカ	RU	ロシア連邦
AT	オーストリア	ES	スペイン	LR	リベリア	SDE	スードアン
AU	オーストラリア	FI	フィンランド	LT	リトアニア	SG	スウェーデン
BB	バルバドス	FR	フランス	LU	ルクセンブルグ	SI	シンガポール
BE	ベルギー	GA	ガボン	LV	ラトヴィア	SK	スロバキア共和国
BF	ブルキナ・ファソ	GB	イギリス	MC	モナコ	SN	セネガル
BG	ブルガリア	GE	グルジア	MD	モルドバ	SZ	スワジ蘭
BN	ベナン	GN	ギニア	MG	マダガスカル	TD	チャード
BR	ブラジル	GR	ギリシャ	ML	マリ	TG	トーゴ
BY	ベラルーシ	HU	ハンガリー	MN	モンゴル	TJ	タジキスタン
CA	カナダ	IE	アイルランド	MR	モーリタニア	TM	トルクメニスタン
CF	中央アフリカ共和国	IS	イスランド	MW	マラウイ	TT	トリニダード・トバゴ
CG	コンゴー	IT	イタリー	MX	メキシコ	UA	ウクライナ
CH	スイス	JP	日本	NE	ニジェール	UG	ウガンダ
CI	コート・ジボアール	KE	ケニア	NL	オランダ	US	米国
CM	カメルーン	KG	キルギスタン	NO	ノルウェー	UZ	ウズベキスタン共和国
CN	中国	KP	朝鮮民主主義人民共和国	NZ	ニュージーランド	VN	ヴィエトナム
CZ	チェコ共和国	KR	大韓民国	PL	ポーランド		
DE	ドイツ	KZ	カザフスタン	PT	ポルトガル		
DK	デンマーク	LI	リヒテンシュタイン	RO	ルーマニア		

明細書

ジフェニルスルホン誘導体及びそれを用いた記録材料

技術分野

本発明は新規なジフェニルスルホン誘導体を含有する発色画像の保存安定性を改良した記録材料に関する。

背景技術

発色性染料と顕色剤との反応による発色を利用した記録材料は現像定着等の煩雑な処理を施すことなく、比較的簡単な装置で短時間に記録できることから、ファクシミリ、プリンター等の出力記録のための感熱記録紙または数枚を同時複写する帳票のための感圧複写紙などで広く使用されている。

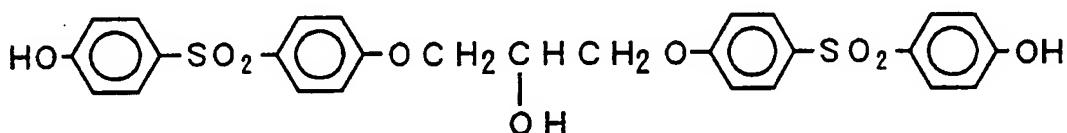
これらの記録材料としては、速やかに発色し、未発色部分（以下「地肌」と言う）の白度が保持され、また発色した画像及び地肌の堅牢性の高いものが要望されている。更に近年に到ってはラベル等記録画像の信頼性の重視される分野で多量に使用されるようになり、包装に使用される有機高分子材料に含まれる可塑剤や油脂類等に対して保存安定性の高い発色画像を有する記録材料が強く要望されてきた。その為に、発色性染料および顕色剤はもとより、保存安定剤等種々の助剤の開発等多方面から問題解決の検討がなされているが、十分満足できるものは未だ見出されていない。

本発明の化合物に類似するものとしては種々のジフェニルスルホン誘導体、フェネチルアルコール誘導体等が挙げられる。これらは記録材料用の顕色剤等で知られており、一方がアルコキシ基またはアラルキルオキシ基であり、他方がヒドロキシ基であるジフェニルスルホン誘導体が特開昭57-210886号、特開昭58-20493号、特開昭58-82788号、特開昭58-132593号、特開昭60-13852号、国際公開WO84/02882号等で提案されている。

又、最近では上述した保存性を改良する方法として、ノボラック型エポキシ樹

脂あるいはグリシジル化合物等のエポキシ基を含有する記録材料の出願が出されており、本願出願人も4-ヒドロキシ-4'-(2-メチルグリシジルオキシ)ジフェニルスルホンを出願している。しかし、いずれにしても上述した画像の保存安定性の点で未だ充分であるとはいがたい。

また、本出願人は、下記化合物を特開平5-194368号で画像安定剤として開示している。

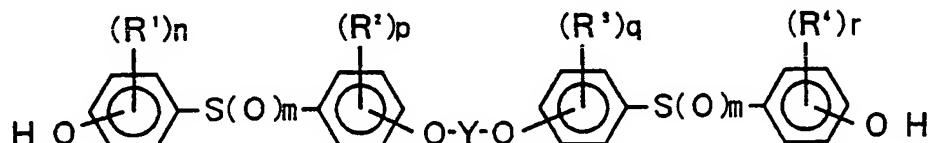


しかし、この化合物は顕色剤として使用した場合、地肌部の耐湿熱性が悪く、また発色濃度および感度も低いものであった。

前記した様に、記録材料においては発色した画像の保存安定性、特に近年では耐可塑剤性、耐油性の改良が待たれている。本発明の目的は、上記の様な問題点を解決する発色画像の保存安定性に優れるとともに、十分な発色濃度、地肌の白色度の保存性をもつ記録材料を提供することにある。

発明の開示

本発明は下記式(I)で表されるジフェニルスルホン誘導体および該誘導体を少なくとも一種以上含有することを特徴とする記録材料である。



(I)

(式中、Yは鎖状あるいは分岐鎖を有していてもよい、飽和あるいは不飽和の炭素数1～12の炭化水素基、エーテル結合を有する炭素数1～8の炭化水素基または、



(Rはメチレン基またはエチレン基を表す)を示し、R¹、R²、R³及びR⁴は低級アルキル基又は低級アルケニル基を示し、mは0又は2以下の整数を、n、p、q及びrは0又は4以下の整数を示す。但し、n、p、q及びrが2以上である場合のR¹、R²、R³及びR⁴で表される置換基のそれぞれは異なってもよい。]

Yの具体的な例としては、

メチレン基、エチレン基、トリメチレン基、テトラメチレン基、ペンタメチレン基、ヘキサメチレン基、ヘプタメチレン基、オクタメチレン基、ノナメチレン基、デカメチレン基、ウンデカメチレン基、ドデカメチレン基、メチルメチレン基、ジメチルメチレン基、メチルエチレン基、メチレンエチレン基、エチルエチレン基、1, 2-ジメチルエチレン基、1-メチルトリメチレン基、1-メチルテトラメチレン基、1, 3-ジメチルトリメチレン基、1-エチル-4-メチルテトラメチレン基、ビニレン基、プロペニレン基、2-ブテニレン基、エチニレン基、2-ブチニレン基、1-ビニルエチレン基、エチレンオキシエチレン基、テトラメチレンオキシテトラメチレン基、エチレンオキシエチレンオキシエチレン基、エチレンオキシメチレンオキシエチレン基、1, 3-ジオキサン-5, 5-ビスマチレン基、1, 2-キシリル基、1, 3-キシリル基、1, 4-キシリル基などが挙げられる。

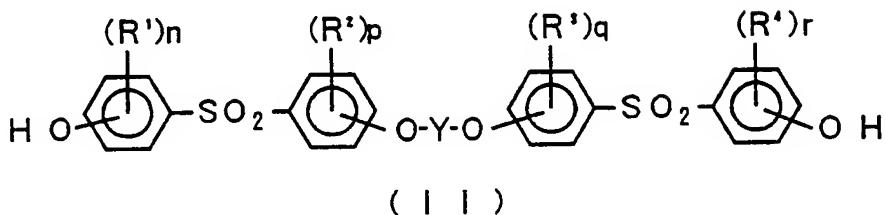
R¹～R⁴の低級アルキル基又は低級アルケニル基は、C₁～C₆のアルキル基またはC₂～C₄のアルケニル基であり、具体的な例としては、

メチル基、エチル基、n-プロピル基、イソプロピル基、n-ブチル基、sec-ブチル基、tert-ブチル基、n-ペンチル基、イソペンチル基、ネオペンチル基、tert-ペンチル基、n-ヘキシル基、イソヘキシル基、1-メチルペンチル基、2-メチルペンチル基、

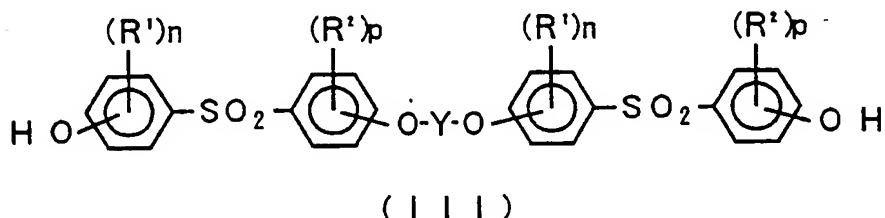
ビニル基、アリル基、イソプロペニル基、1-プロペニル基、2-ブテニル基、3-ブテニル基、1, 3-ブタンジェニル基、2-メチル-2-プロペニル基な

どが挙げられる。

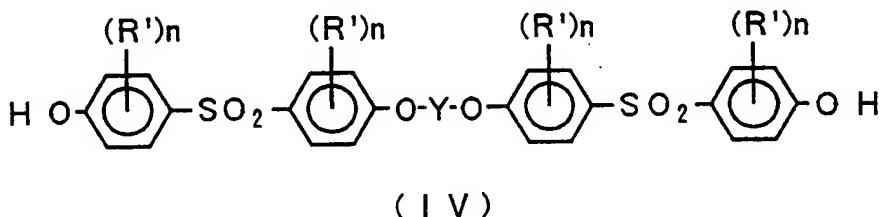
一般式（I）で表される化合物の中では一般式（II）で表されるジフェニルスルホン誘導体が好ましい。



また特に一般式（III）で表される化合物が好ましい。



さらに、合成上、一般式（IV）で表される化合物が有利である。



式（II）で表されるジフェニルスルホン誘導体の具体例を次の第1～4表に挙げるがこれらに限定されることはない。また、これらの化合物の中には異性体を持つものもあるが、それも本発明化合物に含まれる。

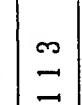
第 1 表

化合物 No.	(R')n	(R')p	(R')q	(R')r	Y	融点 (°C)
1-1	-	-	-	-	-CH ₂ -	21.3~21.5
1-2	-	-	-	-	-(CH ₂) ₂ -	26.3~26.7
1-3	-	-	-	-	-(CH ₂) ₃ -	
1-4	-	-	-	-	-(CH ₂) ₄ -	20.9~21.3
1-5	-	-	-	-	-(CH ₂) ₅ -	
1-6	-	-	-	-	-(CH ₂) ₆ -	22.5~22.6
1-7	-	-	-	-	-(CH ₂) ₇ -	
1-8	-	-	-	-	-(CH ₂) ₈ -	
1-9	-	-	-	-	-(CH ₂) ₉ -	
1-10	-	-	-	-	-(CH ₂) ₁₀ -	
1-11	-	-	-	-	-(CH ₂) ₁₁ -	
1-12	-	-	-	-	-(CH ₂) ₁₂ -	9.2~9.6

第 1 表 (つづき)

化合物No.	(R')n	(R')p	(R')q	(R')r	Y	融点 (°C)
1-13	-	-	-	-	-CH(CH ₃)-	
1-14	-	-	-	-	-C(CH ₃) ₂ -	
1-15	-	-	-	-	-CH(CH ₃)CH ₂ -	
1-16	-	-	-	-	-CH ₂ C(=CH ₂)-	
1-17	-	-	-	-	-CH(CH ₂ CH ₃)CH ₂ -	
1-18	-	-	-	-	-CH(CH ₃)CH(CH ₃)-	
1-19	-	-	-	-	-CH(CH ₃)CH ₂ CH ₂ -	94 ~ 98
1-20	-	-	-	-	-CH(CH ₃)(CH ₂) ₃ -	
1-21	-	-	-	-	-CH(CH ₃)CH ₂ CH(CH ₃)-	
1-22	-	-	-	-	-CH(CH ₃)(CH ₂) ₂ CH(CH ₂ CH ₃)-	
1-23	-	-	-	-	-CH=CH-	
1-24	-	-	-	-	-CH=CHCH ₂ -	
1-25	-	-	-	-	-CH ₂ CH=CHCH ₂ -	205 ~ 209
1-26	-	-	-	-	-C≡C-	
1-27	-	-	-	-	-CH ₂ C≡CCH ₂ -	147 ~ 148
1-28	-	-	-	-	-CH(CH=CH ₂)CH ₂ -	215 ~ 216

第1表(つづき)

化合物No.	(R')n	(R')p	(R')q	(R')r	Y	融点(°C)
1-29	-	-	-	-		
1-30	-	-	-	-	-(CH ₂) ₂ O(CH ₂) ₂ -	171~172
1-31	-	-	-	-	-(CH ₂) ₄ O(CH ₂) ₄ -	
1-32	-	-	-	-	-(CH ₂) ₂ O(CH ₂) ₂ O(CH ₂) ₂ -	122~125
1-33	-	-	-	-	-(CH ₂) ₂ OCH ₂ O(CH ₂) ₂ -	112~113
1-34	-	-	-	-	-H ₂ C-  -CH ₂ -	220~222
1-35	-	-	-	-	-H ₂ C-  -CH ₂ -	159~162
1-36	-	-	-	-	-H ₂ C-  -CH ₂ -	166~167
1-37	3,5-(CH ₃) ₂	-CH ₂ -				
1-38	3,5-(CH ₃) ₂	-(CH ₂) ₂ -				
1-39	3,5-(CH ₃) ₂	-(CH ₂) ₃ -				
1-40	3,5-(CH ₃) ₂	-(CH ₂) ₄ -				

第 1 表 (つづき)

化合物No.	(R')n	(R')p	(R')q	(R')r	Y	融点 (°C)
1-41	3,5-(CH ₃) ₂	-(CH ₂) ₅ -				
1-42	3,5-(CH ₃) ₂	-(CH ₂) ₆ -				
1-43	3,5-(CH ₃) ₂	-CH(CH ₃)CH ₂ CH ₂ -				
1-44	3,5-(CH ₃) ₂	-CH ₂ CH=CHCH ₂ -	245~247			
1-45	3,5-(CH ₃) ₂	-CH(CH=CH ₂)CH ₂ -				
1-46	3,5-(CH ₃) ₂	-(CH ₂) ₂ O(CH ₂) ₂ -				
1-47	3,5-(CH ₃) ₂	-H ₂ C ○ OH ₂ -				
1-48	3,5-(CH ₃) ₂	-H ₂ C ○ OH ₂ -				
1-49	3-CH ₂ -CH=CH ₂	-CH ₂ -				
1-50	3-CH ₂ -CH=CH ₂	-(CH ₂) ₂ -				
1-51	3-CH ₂ -CH=CH ₂	-(CH ₂) ₃ -				
1-52	3-CH ₂ -CH=CH ₂	-(CH ₂) ₄ -				
1-53	3-CH ₂ -CH=CH ₂	-(CH ₂) ₅ -				
1-54	3-CH ₂ -CH=CH ₂	-(CH ₂) ₆ -				

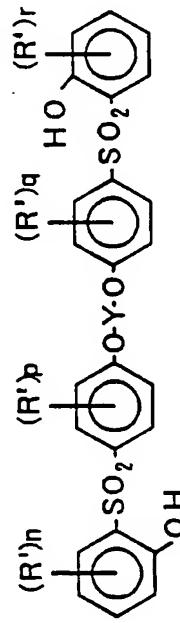
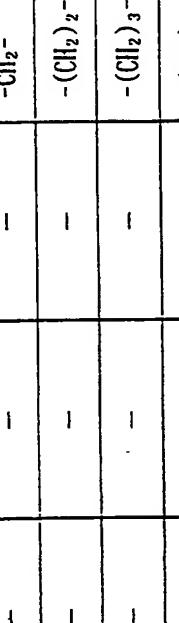
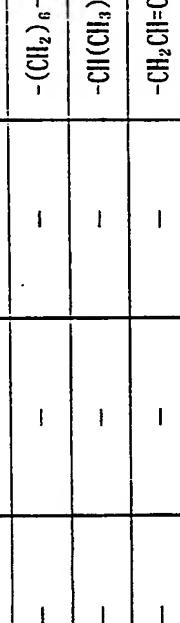
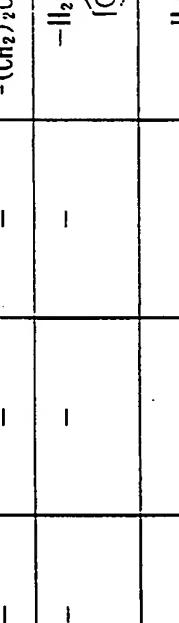
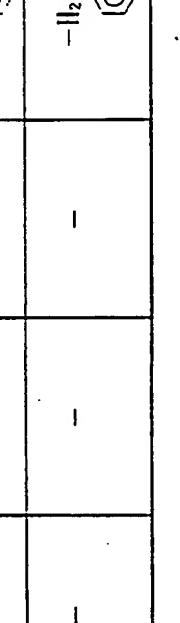
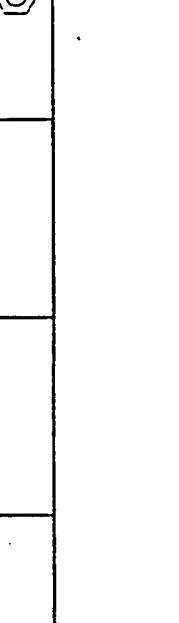
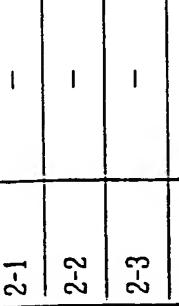
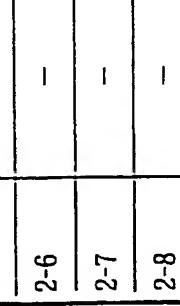
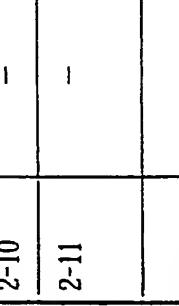
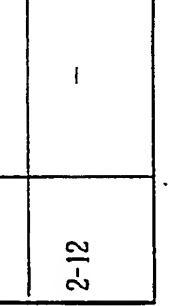
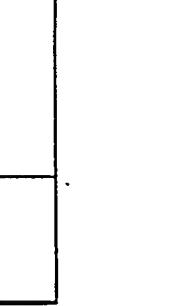
第 1 表 (つづき)

化合物No.	(R')n	(R')p	(R')q	(R')r	Y	融点 (°C)
1-55	3-CH ₂ -CH=CH ₂	-CH(CH ₃)CH ₂ CH ₂ -				
1-56	3-CH ₂ -CH=CH ₂	-CH ₂ CH=CHCH ₂ -	167~172			
1-57	3-CH ₂ -CH=CH ₂	-CH(CH=CH ₂)CH ₂ -				
1-58	3-CH ₂ -CH=CH ₂	-(CH ₂) ₂ O(CH ₂) ₂ -				
1-59	3-CH ₂ -CH=CH ₂	-H ₂ C [] -CH ₂ -				
1-60	3-CH ₂ -CH=CH ₂	-H ₂ C [] -CH ₂ -				
1-61	3-CH ₂ -CH=CH ₂	-	-	3-CH ₂ -CH=CH ₂	-CH ₂ -	
1-62	3-CH ₂ -CH=CH ₂	-	-	3-CH ₂ -CH=CH ₂	-(CH ₂) ₂ -	
1-63	3-CH ₂ -CH=CH ₂	-	-	3-CH ₂ -CH=CH ₂	-(CH ₂) ₃ -	
1-64	3-CH ₂ -CH=CH ₂	-	-	3-CH ₂ -CH=CH ₂	-(CH ₂) ₄ -	
1-65	3-CH ₂ -CH=CH ₂	-	-	3-CH ₂ -CH=CH ₂	-(CH ₂) ₅ -	
1-66	3-CH ₂ -CH=CH ₂	-	-	3-CH ₂ -CH=CH ₂	-(CH ₂) ₆ -	
1-67	3-CH ₂ -CH=CH ₂	-	-	3-CH ₂ -CH=CH ₂	-CH(CH ₃)CH ₂ CH ₂ -	
1-68	3-CH ₂ -CH=CH ₂	-	-	3-CH ₂ -CH=CH ₂	-CH ₂ CH=CHCH ₂ -	

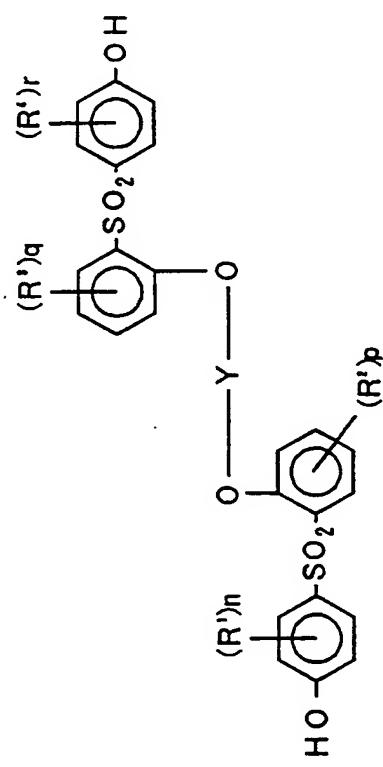
第 1 表 (つづき)

化合物No.	(R')n	(R')p	(R')q	(R')r	Y	融点 (°C)
1-69	3-CH ₂ -CH=CH ₂	—	—	3-CH ₂ -CH=CH ₂	-CH(CH=CH ₂)CH ₂ -	
1-70	3-CH ₂ -CH=CH ₂	—	—	3-CH ₂ -CH=CH ₂	-(CH ₂) ₂ O(CH ₂) ₂ -	
1-71	3-CH ₂ -CH=CH ₂	—	—	3-CH ₂ -CH=CH ₂	-H ₂ C ○ -CH ₂ -	
1-72	3-CH ₂ -CH=CH ₂	—	—	3-CH ₂ -CH=CH ₂	-H ₂ C ○ -CH ₂ -	

第 2 表

化合物№	(R')n	(R')p	(R')q	(R')r	(R')s	Y	融點 (°C)
							
2-1	-	-	-	-	-		
2-2	-	-	-	-	-		
2-3	-	-	-	-	-		
2-4	-	-	-	-	-		
2-5	-	-	-	-	-		
2-6	-	-	-	-	-		
2-7	-	-	-	-	-		
2-8	-	-	-	-	-		
2-9	-	-	-	-	-		
2-10	-	-	-	-	-		
2-11	-	-	-	-	-		
2-12	-	-	-	-	-		

第 3 表

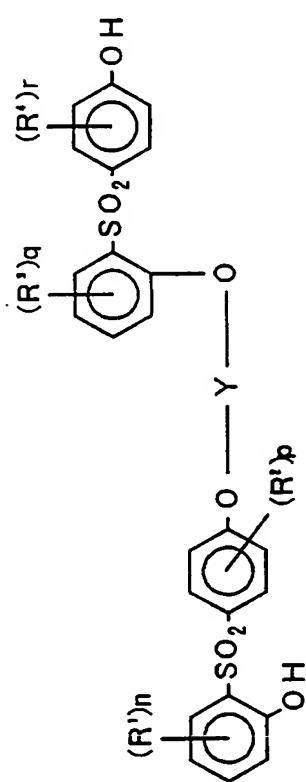


化合物No.	(R')n	(R')p	(R')q	(R')r	Y	融点 (°C)
3-1	-	-	-	-	-CH ₂ -	
3-2	-	-	-	-	-(CH ₂) ₂ -	
3-3	-	-	-	-	-(CH ₂) ₃ -	
3-4	-	-	-	-	-(CH ₂) ₄ -	
3-5	-	-	-	-	-(CH ₂) ₅ -	
3-6	-	-	-	-	-(CH ₂) ₆ -	
3-7	-	-	-	-	-CH(CH ₃)CH ₂ CH ₂ -	
3-8	-	-	-	-	-CH ₂ CH=CHCH ₂ -	

第3表(つづき)

化合物No.	(R') _n	(R') _p	(R') _q	(R') _r	Y	融点(°C)
3-9	-	-	-	-	-CH(CH=CH ₂)CH ₂ -	
3-10	-	-	-	-	-(CH ₂) ₂ O(CH ₂) ₂ -	
3-11	-	-	-	-	-H ₂ C ○-CH ₂ -	
3-12	-	-	-	-	-H ₂ C ○-CH ₂ -	

第 4 表

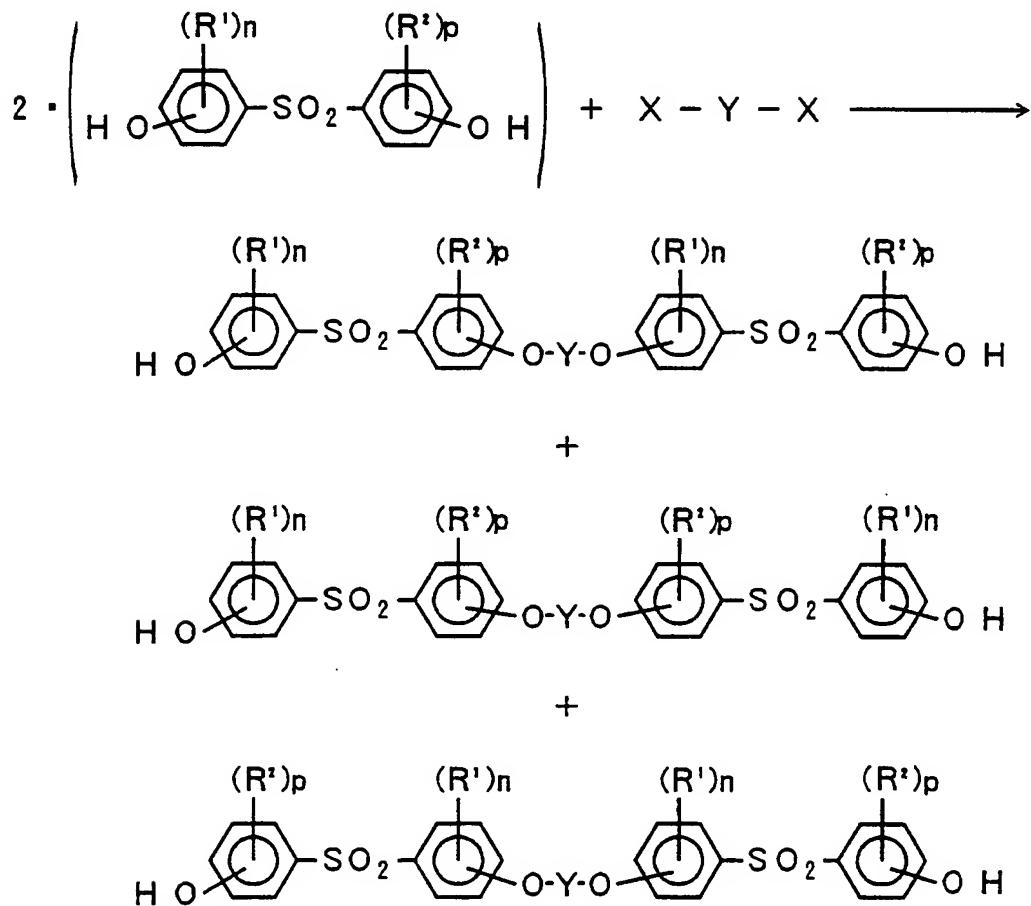


化合物No.	$(R')_n$	$(R')_p$	$(R')_q$	$(R')_r$	Y	融点 (°C)
4-1	-	-	-	-	$-\text{CH}_2-$	
4-2	-	-	-	-	$-(\text{CH}_2)_2-$	
4-3	-	-	-	-	$-(\text{CH}_2)_3-$	
4-4	-	-	-	-	$-(\text{CH}_2)_4-$	
4-5	-	-	-	-	$-(\text{CH}_2)_5-$	
4-6	-	-	-	-	$-(\text{CH}_2)_6-$	
4-7	-	-	-	-	$-\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CH}_2-$	
4-8	-	-	-	-	$-\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}\text{CH}_2-$	

第4表(つづき)

化合物No.	(R')n	(R')p	(R')q	(R')r	Y	融点(°C)
4-9	-	-	-	-	-CH(CH=CH ₂)CH ₂ -	
4-10	-	-	-	-	-(CH ₂) ₂ O(CH ₂) ₂ -	
4-11	-	-	-	-	-H ₂ C ○-CH ₂ -	
4-12	-	-	-	-	-H ₂ C ○-CH ₂ -	

式(1)で表されるジフェニルスルホン誘導体の製造方法は塩基性物質の存在下、水溶媒または水と有機溶媒の二層系で行うのが好ましく、次の反応式が示す方法で製造できる。原料としては、4, 4' -ジヒドロキシジフェニルスルホン誘導体または2, 4' -ジヒドロキシジフェニルスルホン誘導体が入手しやすく好ましい。



(式中、Xは塩素、臭素等のハロゲン原子を示す。その他の置換基については前記と同じである。)

水と有機溶媒の二層系での反応では、例えばベンゼン、トルエン、クロロベンゼン、ジクロロベンゼン等のベンゼン系有機溶媒、ジエチルケトン、メチルイソブチルケトン等のケトン系有機溶媒、酢酸エチル等のエステル系有機溶媒など非水溶性有機溶媒中で、アルカリ性物質、例えばアルカリ金属やアルカリ土類金属類の水酸化物、具体的には水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化リチウム

等の存在下、反応温度 60～90°Cで数時間から十数時間反応が行われる。

水溶媒での反応では、水溶媒中、上記のアルカリ性物質の存在下、反応温度 0～90°Cで数時間から十数時間反応が行われる。

この後、溶媒で選択抽出することにより純度の高い单一化合物を得ることができる。

本発明の化合物は、発色性染料を使用する記録材料ならばどの様な用途にでも利用でき、例えば、感熱記録紙又は感圧複写紙等に利用することができる。

本発明は、本発明の化合物の 1種以上を発色性染料を含む記録材料中に含んではいればよく、例えば、耐可塑剤性の優れた顕色剤としての使用はもちろん、耐可塑剤性を有する画像保存安定剤としても使用できる。このように、顕色剤と画像保存安定剤の両用途の特性を有することは、発色染料に対する顕色剤と画像保存安定剤の相対的な使用量を相互に減じることで、より安価に記録材料を製造することができ、極めて有利である。

発色性染料を含む記録材料の製造方法は一般的に行われている方法でよく、例えば画像保存安定剤としての用途の場合には顕色剤と増感剤等各種助剤類と一緒に使用し、顕色剤としての用途の場合には増感剤等各種助剤類と一緒に使用して製造する。勿論、本発明の化合物を組み合わせて、一方を画像保存安定剤、他方を顕色剤として使用することも可能であるし、また本発明の化合物と同じ用途の化合物を併用して、発色特性に特徴を持たせた記録材料を製造することも可能である。

本発明の化合物を感熱記録紙に使用する場合には、既知の顕色剤、画像保存安定剤と同様に使用すればよく、例えば、本発明の化合物、助剤及び発色性染料のそれぞれを水溶性結合剤の水溶液中に分散させ、それらの分散液を混合して紙等の支持体に塗布して乾燥する。

また、上述した様に発色層中に含有せしめる方法のほか、多層構造からなる場合には、例えば、保護層、アンダーコート層等任意の層中に含有せしめることもできる。

発色性染料に対する本発明の化合物の使用割合は、画像保存安定剤として使用

する場合には発色性染料1重量部に対し0.1～5重量部、好ましくは0.2～2重量部の割合であり、顕色剤として使用する場合には発色性染料の1重量部に対し1～10重量部、好ましくは1.5～5重量部の割合である。

上記助剤として、画像安定剤、増感剤、塡料、分散剤、酸化防止剤、減感剤、粘着防止剤、消泡剤、光安定剤、蛍光増白剤等を必要に応じ含有させることができる。

増感剤は任意に選択使用できるが、例えばステアリン酸アミドなどの高級脂肪酸アミド、ベンズアミド、ステアリン酸アニリド、アセト酢酸アニリド、チオアセトアニリド、シュウ酸ジベンジル、シュウ酸ジ(4-メチルベンジル)、シュウ酸ジ(4-クロロベンジル)、フタル酸ジメチル、テレフタル酸ジメチル、テレフタル酸ジベンジル、イソフタル酸ジベンジル、ビス(tert-ブチルフェノール)類、4、4'-ジヒドロキシジフェニルスルホンのジエーテル類、1,2-ビス(フェノキシ)エタン、1,2-ビス(4-メチルフェノキシ)エタン、1,2-ビス(3-メチルフェノキシ)エタン、2-ナフトールベンジルエーテル、ジフェニルアミン、カルバゾール、2,3-ジ-*m*-トリルブタン、4-ベンジルビフェニル、4,4'-ジメチルビフェニル、*m*-ターフェニル、ジ- β -ナフチルフェニレンジアミン、1-ヒドロキシナフトエ酸フェニル、2-ナフチルベンジルエーテル、4-メチルフェニル-ビフェニルエーテル、2,2-ビス(3,4-ジメチルフェニル)エタン、2,3,5,6-テトラメチル-4'-メチルジフェニルメタン等を挙げることができる。

塡料としては、クレー、タルク、カオリン、サテンホワイト、酸化チタン、炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム、硫酸バリウム、珪酸マグネシウム、珪酸アルミニウム等を例示することができる。

分散剤としては、スルホコハク酸ジオクチルナトリウム等のスルホコハク酸エステル類、ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム、ラウリルアルコール硫酸エステルのナトリウム塩、脂肪酸塩等を例示することができる。

発色画像安定化剤としては、4-ベンジルオキシ-4'-(2-メチルグリジルオキシ)-ジフェニルスルホン、4,4'-ジグリシジルオキシジフェニルスルホン、などのエポキシ基含有ジフェニルスルホン類、1,4-ジグリシジル

オキシベンゼン、4-(α -(ヒドロキシメチル)ベンジルオキシ)-4'-ヒドロキシジフェニルスルホン、2-プロパノール誘導体、サリチル酸誘導体、オキシナフトエ酸誘導体の金属塩(特に亜鉛塩)、その他水不溶性の亜鉛化合物等を例示することができる。

酸化防止剤としては2, 2'-メチレンビス(4-メチル-6-tert-ブチルフェノール)、2, 2'-メチレンビス(4-エチル-6-tert-ブチルフェノール)、4, 4'-プロピルメチレンビス(3-メチル-6-tert-ブチルフェノール)、4, 4'-ブチリデンビス(3-メチル-6-tert-ブチルフェノール)、4, 4'-チオビス(2-tert-ブチル-5-メチルフェノール)、1, 1, 3-トリス(2-メチル-4-ヒドロキシ-5-tert-ブチルフェニル)ブタン、1, 1, 3-トリス(2-メチル-4-ヒドロキシ-5-シクロヘキシリルフェニル)ブタン等を、減感剤としては脂肪族高級アルコール、ポリエチレングリコール、グアニジン誘導体等を例示することができる。

また粘着防止剤としては、ステアリン酸、ステアリン酸亜鉛、ステアリン酸カルシウム、カルナウバワックス、パラフィンワックス、エステルワックス等を例示することができる。

光安定剤としては、サリチル酸系紫外線吸収剤、ベンゾフェノン系紫外線吸収剤、ベンゾトリアゾール系紫外線吸収剤、シアノアクリレート系紫外線吸収剤、ヒンダードアミン系紫外線吸収剤などを挙げることができる。

本発明の化合物とともに使用される発色性染料としては、フルオラン系、フタリド系、ラクタム系、トリフェニルメタン系、フェノチアジン系及びスピロピラン系等のロイコ染料を挙げることができるが、本発明はこれらに限定されるものではなく、酸性物質である顔色剤と接触することにより発色する発色性染料であれば制限なく使用することができる。

これらの染料のうち、フルオラン系のものとしては、

3-ジエチルアミノ-6-メチル-7-アニリノフルオラン、

3-ジブチルアミノ-6-メチル-7-アニリノフルオラン、

3-(N-エチル-N-イソブチルアミノ)-6-メチル-7-アニリノフルオラン、

3-(N-メチル-N-プロピルアミノ)-6-メチル-7-アニリノフルオラン、
3-(N-エチル-N-イソペンチルアミノ)-6-メチル-7-アニリノフルオラン、
3-ジエチルアミノ-7-(o-クロロアニリノ)フルオラン、
3-ジブチルアミノ-7-(o-クロロアニリノ)フルオラン、
3-(N-エチル-p-トルイジノ)-6-メチル-7-アニリノフルオラン、
3-(N-シクロヘキシル-N-メチルアミノ)-6-メチル-7-アニリノフルオラン、
3-ピロリジノ-6-メチル-7-アニリノフルオラン、
3-ピペリジノ-6-メチル-7-アニリノフルオラン、
3-ジメチルアミノ-7-(m-トリフロロメチルアニリノ)フルオラン、
3-ジペンチルアミノ-6-メチル-7-アニリノフルオラン、
3-(N-エトキシプロピル-N-エチルアミノ)-6-メチル-7-アニリノフルオラン、
3-ジブチルアミノ-7-(o-フロロアニリノ)フルオラン、
3-ジエチルアミノベンゾ[a]フルオラン、
3-(N-エチル-N-イソブチルアミノ)-5, 6-ベンゾフルオラン
3-ジメチルアミノ-6-メチル-7-クロロフルオラン、
3-ジエチルアミノ-5-メチル-7-ジベンジルアミノフルオラン、
3-ジエチルアミノ-7-ジベンジルアミノフルオラン、
3-ジエチルアミノ-5-クロロフルオラン、
3-ジエチルアミノ-6-(N, N'-ジベンジルアミノ)フルオラン、
3, 6-ジメトキシフルオラン等を例示することができる。

また、近赤外吸収染料としては、

3-(4-(4-(4-アニリノ)-アニリノ)アニリノ-6-メチル-7-クロロフルオラン、
3, 3-ビス(2-(4-ジメチルアミノフェニル)-2-(4-メトキシフェニル)ビニル)-4, 5, 6, 7-テトラクロロフタリド、

3, 6, 6' -トリス(ジメチルアミノ)スピロ[フルオレン-9, 3' -フタリド]等が挙げられる。

また、本発明の化合物とともに他の顔色剤を併用することができ、例えばビスフェノールA、4, 4' -sec- プチリデンビスフェノール、4, 4' -シクロヘキシリデンビスフェノール、2, 2-ジメチル-3, 3-ビス(4-ヒドロキシフェニル)ブタン、2, 2' -ジヒドロキシジフェニル、ペンタメチレン-ビス(4-ヒドロキシベンゾエート)、2, 2-ジメチル-3, 3-ジ(4-ヒドロキシフェニル)ペンタン、2, 2-ジ(4-ヒドロキシフェニル)ヘキサン等のビスフェノール化合物、4, 4' -ジヒドロキシジフェニルチオエーテル、1, 7-ジ(4-ヒドロキシフェニルチオ)-3, 5-ジオキサヘプタン、2, 2' -ビス(4-ヒドロキシフェニルチオ)ジエチルエーテル、4, 4' -ジヒドロキシ-3, 3' -ジメチルジフェニルチオエーテル等の含硫黄ビスフェノール化合物、4-ヒドロキシ安息香酸ベンジル、4-ヒドロキシ安息香酸エチル、4-ヒドロキシ安息香酸プロピル、4-ヒドロキシ安息香酸イソプロピル、4-ヒドロキシ安息香酸ブチル、4-ヒドロキシ安息香酸イソブチル、4-ヒドロキシ安息香酸クロロベンジル、4-ヒドロキシ安息香酸メチルベンジル、4-ヒドロキシ安息香酸ジフェニルメチル等の4-ヒドロキシ安息香酸エステル類、安息香酸亜鉛、4-ニトロ安息香酸亜鉛等の安息香酸金属塩、4-(2-(4-メトキシフェニルオキシ)エチルオキシ)サリチル酸などのサリチル酸類、サリチル酸亜鉛等のサリチル酸金属塩、4, 4' -ジヒドロキシジフェニルスルホン、2, 4' -ジヒドロキシジフェニルスルホン、4-ヒドロキシ-4' -メチルジフェニルスルホン、4-ヒドロキシ-4' -イソプロポキシジフェニルスルホン、4-ヒドロキシ-4' -ブトキシジフェニルスルホン、4, 4' -ジヒドロキシ-3, 3' -ジアリルジフェニルスルホン、3, 4-ジヒドロキシ-4' -メチルジフェニルスルホン、4, 4' -ジヒドロキシ-3, 3', 5, 5' -テトラプロモジフェニルスルホン等のヒドロキシスルホン類、4-ヒドロキシフタル酸ジメチル、4-ヒドロキシフタル酸ジシクロヘキシル、4-ヒドロキシフタル酸ジフェニル等の4-ヒドロキシフタル酸ジエステル類、2-ヒドロキシ-6-カルボキシナフタレン等のヒドロキシナフトエ酸のエステル類、ヒドロキシアセトフェ

ノン、p-フェニルフェノール、4-ヒドロキシフェニル酢酸ベンジル、p-ベンジルフェノール、ハイドロキノンモノベンジルエーテル、更にトリプロモメチルフェニルスルホン等のトリハロメチルスルホン類、4, 4'-ビス(p-トルエンスルホニルアミノカルボニルアミノ)ジフェニルメタン等のスルホニルウレア類、テトラシアノキノジメタン等の電荷移動錯体等を挙げることができる。

本発明の化合物は、既知の画像保存安定剤、顕色剤或いは増感剤を使用する場合と同様に感圧複写紙に使用することができる。例えば、公知の方法によりマイクロカプセル化した発色性染料を適当な分散剤によって分散し、紙に塗布して発色剤シートを作製する。本発明の顕色剤の分散液を紙に塗布して顕色剤シートを作製することができ、このようにして作製された両シートを組合せて感圧複写紙が作製される。

また、作製される感圧複写紙は、発色性染料の有機溶媒溶液を内包するマイクロカプセルを下面に塗布担持している上用紙と顕色剤を上面に塗布担持している下用紙とからなるユニットでも、或いは該マイクロカプセルと顕色剤とが同一の紙面に塗布されているいわゆるセルフコンテンツペーパーであってもよい。

発明を実施するための最良の形態

以下、実施例をあげて本発明を更に詳細に説明するが、必ずしもこれだけに限定されるものではない。

実施例 1 [化合物 1-1 の合成例]

水 100 ml 中に、水酸化ナトリウム 8.0 g (0.20 モル) を溶解させ、4, 4'-ジヒドロキシジフェニルスルホン (以下、「BPS」と略す) 4.0 g (0.16 モル) を加えた。次いで、メチルイソブチルケトン (以下 MIBK と略す) 100 ml を加え、次いでジブロモメタン 7.0 g (0.04 モル) を加え加熱還流させて 15 時間反応した。反応終了後、希硫酸を加えて水層を弱酸性とし水層を分離した。有機溶媒層を 1% NaOH 水溶液で洗浄して未反応の BPS を回収した後、MIBK を濃縮、冷却して目的化合物 1, 1-ビス [4-(4-ヒドロキシフェニルスルフォニル) フェノキシ] メタンの白色結晶 2.5 g、融点 213 ~ 215 °C を得た。高速液体クロマトグラフィーで純度を測定

したところ 95.2% であり、ジブロモメタンからの収率は 12% であった。

実施例 2 [化合物 1 - 6 の合成例]

実施例 1 と同様にして、ジブロムメタンの代わりにジブロムヘキサン 9.8 g (0.04 モル) を加え加熱還流させて 11 時間反応した。反応終了後、希硫酸を加えて水層を弱酸性とし水層を分離した。有機溶媒層を 1% NaOH 水溶液で洗浄して未反応の BPS を回収した後、MIBK を濃縮除去して黄色オイル 1.5 g を得た。高速液体クロマトグラフィーで分析したところ、目的化合物である 1, 6-ビス [4-(4-ヒドロキシフェニルスルフォニル) フェノキシ] ヘキサンの濃度は 50.0% であった。このオイルをカラムクロマトグラフィーで精製し、目的化合物の白色結晶 3.5 g、融点 225~226°C を得た。高速液体クロマトグラフィーで純度を測定したところ 96.6% であり、ジブロムヘキサンからの収率は 10% であった。

実施例 3 [化合物 1 - 25 の合成例]

実施例 1 と同様にして、ジブロムメタンの代わりに 1, 4-ジクロル-2-ブテン 5.0 g (0.04 モル) を加え加熱還流させて 2 時間反応した。反応終了後、希硫酸を加えて水層を弱酸性とし水層を分離した。有機溶媒層を 1% NaOH 水溶液で洗浄して未反応の BPS を回収した後、MIBK を濃縮、冷却して目的化合物 1, 4-ビス [4-(4-ヒドロキシフェニルスルフォニル) フェノキシ] -2-ブテンの白色結晶 5.9 g、融点 205~209°C を得た。高速液体クロマトグラフィーで純度を測定したところ 91.7% であり、1, 4-ジクロル-2-ブテンからの収率は 27% であった。

また、メタノールで再結晶を行い、異性体を分離した。cis 体はアモルファス状であり、trans 体は 244~246°C の融点であった。

実施例 4 [化合物 1 - 30 の合成例]

脱水したジメチルホルムアミド 200 ml 中に、4-ベンジルオキシ-4'-ヒドロキシジフェニルスルホン 27.2 g (0.08 mol) を溶解させ、

60%油性水素化ナトリウム 3.5 g (0.088 mol) を加えた。次いで、ビス 2-クロロエチルエーテル 5.7 g (0.04 mol) を加え、10 °Cで4時間反応した。反応後、メチルイソブチルケトン 200 ml、水 200 ml を加えて 70 °C以上を保ちつつ、水層を分離した。メチルイソブチルケトンを冷却し、2, 2'-ビス [4-(4-ベンジルオキシフェニルスルホニル) フェノキシ] ジエチルエーテルの白色結晶 23.7 g を得た (ビス 2-クロロエチルエーテルからの収率 79%)。

この結晶 23.7 g を 48%臭化水素酸 80 ml と酢酸 80 ml の混合溶液中に加え、加熱還流させて 30 分反応した。反応終了後、溶媒を減圧除去してから、メタノール 100 ml を加え、結晶化を行い、濾過乾燥後、目的化合物 2, 2'-ビス [4-(4-ヒドロキシフェニルスルホニル) フェノキシ] ジエチルエーテルの白色結晶 11.4 g、融点 171 ~ 172 °Cを得た。高速液体クロマトグラフィーで純度を測定したところ 98.7% であり、ビス 2-クロロエチルエーテルからの収率は 50% であった。

実施例 5 (感熱記録紙の作製)

染料分散液 (A液)

2-アニリノ-3-メチル-6-ジブチルアミノフルオラン	7.0 g
ポリビニルアルコール 15% 水溶液	30.0 g
塗料 (炭酸カルシウム)	13.5 g
純水	49.5 g

顕色剤分散液 (B液)

本発明の化合物	7.0 g
ポリビニルアルコール 15% 水溶液	30.0 g
塗料 (炭酸カルシウム)	13.5 g
純水	49.5 g

塗料分散液 (C液)

ポリビニルアルコール 15% 水溶液	30.0 g
塗料 (炭酸カルシウム)	20.5 g

純水

49.5 g

上記組成の混合物をそれぞれサンドグラインダーで十分に摩碎して、A液、B液及びC液の各分散液を調製し、A液1重量部、B液2重量部及びC液1重量部を混合して塗布液を調製した。この塗布液をワイヤーロッド（No.12）を使用して白色紙に塗布・乾燥した後、カレンダー掛け処理をして、感熱記録紙を作製した。

比較例 1

顕色剤分散液の本発明の化合物の代わりに、4-ヒドロキシ-4' -イソプロポキシジフェニルスルホンを使用し、他は実施例5と同様にして、感熱記録紙を作製した。

比較例 2

顕色剤分散液の本発明化合物の代わりに、特開平5-194368号記載の1, 3-ビス-(4-ヒドロキシジフェニルスルホン-4' -イルオキシ)-2-プロパノールを使用し、他は実施例5と同様にして、感熱記録紙を作製した。

実施例 6（感熱記録紙の耐可塑剤性試験）

実施例5及び比較例で作製した各々の感熱記録紙について、感熱紙発色試験装置（大倉電機製、TH-PMD型）を使用し、印字電圧26V、パルス幅1.8 msの条件で市松模様に発色させ、その発色面に塩化ビニルラップフィルムを密着させた。その状態で、40°Cの雰囲気下で8時間放置して、耐可塑剤性試験を行った。試験前後の発色濃度をマクベス反射濃度計RD-514（使用フィルター：#106）で測定した。その結果を第5表に示した。

第 5 表

感熱記録紙	発色画像部	
	試験前測定値	耐可塑剤試験後測定値（残存率）
化合物 1 - 1	1.03	0.78(76%)
化合物 1 - 6	1.08	0.70(65%)
化合物 1 - 28	1.08	0.82(75%)
化合物 1 - 30	1.10	0.88(82%)
化合物 1 - 35	1.08	0.71(67%)
比較例 1	1.16	0.07(6%)
比較例 2	0.88	0.81(92%)

上記表において、測定値は大きい数値程発色濃度が高いことを表している。また、残存率は大きい数値程褪色が少ないことを示している。即ち本発明の化合物を顕色剤として使用した感熱記録紙は発色画像の耐可塑剤性が優れていることを表している。尚、残存率の算出に際しては画像濃度における試験後の測定値を試験前の測定値で除し、百分率とした。

実施例 7（感熱記録紙の耐湿熱性試験）

実施例 5 及び比較例で作製した各々の感熱記録紙を 50°C、80% (R H) 霧囲気下、2 時間放置した。試験前後の地肌濃度をマクベス反射濃度計 RD-514 (使用フィルター : # 106) で測定した。その結果を第 6 表に示した。

第 6 表

感熱記録紙	地肌部	
	試験前測定値	耐湿熱試験後測定値
化合物 1 - 1	0.07	0.07
化合物 1 - 6	0.05	0.06
化合物 1 - 28	0.05	0.05
化合物 1 - 30	0.05	0.06
化合物 1 - 35	0.06	0.06
比較例 1	0.06	0.06
比較例 2	0.07	0.15

上記表における測定値は、大きい数値程地肌の着色濃度が高いことを表している。即ち本発明の化合物を顕色剤として使用した感熱記録紙は地肌の耐湿熱性に優れていることを表している。

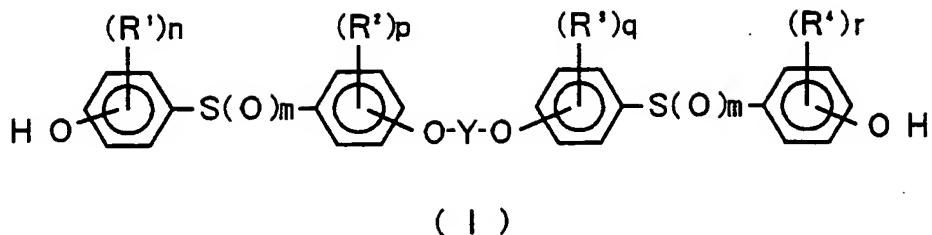
産業上の利用可能性

記録材料において、耐可塑剤性、耐油性等の保存性は極めて重要である。本発明のジフェニルスルホン誘導体は、これら保存性を改善した有用な化合物である。特に顕色剤として使用した場合、発色感度が十分であり、耐湿熱性試験において地肌汚れの極めて少ない、耐可塑剤性に優れた記録材料が得られる。

また、本発明のジフェニルスルホン誘導体は、保存安定性のすぐれた画像保存安定剤としても使用できる。

請求の範囲

1. 一般式(I)

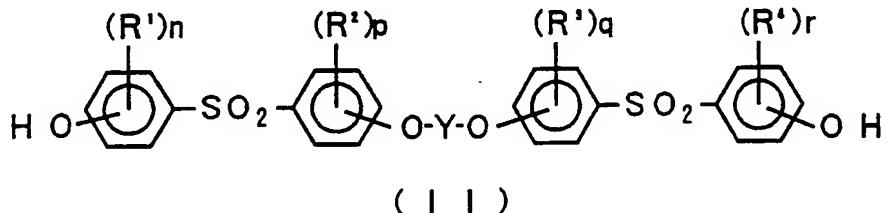


[式中、Yは鎖状あるいは分岐鎖を有していてもよい、飽和あるいは不飽和の炭素数1～12の炭化水素基、エーテル結合を有する炭素数1～8の炭化水素基または



(Rはメチレン基またはエチレン基を表す)を示し、R¹、R²、R³及びR⁴は低級アルキル基又は低級アルケニル基を示し、mは0又は2以下の整数を、n、p、q及びrは0又は4以下の整数を示す。但し、n、p、q及びrが2以上である場合のR¹、R²、R³及びR⁴で表される置換基のそれぞれは異なってよい。]で表されるジフェニルスルホン誘導体。

2. 一般式(II)



(式中、Y、R¹～R⁴、n、p、q、rは前記と同じ)で表される請求項1記載のジフェニルスルホン誘導体。

3. 発色性染料を使用する記録材料において、請求項1または2記載の式(I)または(II)で表されるジフェニルスルホン誘導体の少なくとも一種以上を含有することを特徴とする記録材料。
4. 発色性染料を使用する記録材料において、請求項1または2記載の式(I)または(II)で表されるジフェニルスルホン誘導体の少なくとも一種以上を顕色剤として含有することを特徴とする記録材料。
5. 発色性染料を使用する記録材料において、請求項1または2記載の式(I)または(II)で表されるジフェニルスルホン誘導体の少なくとも一種以上を画像保存安定剤として含有することを特徴とする記録材料。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP95/01072

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int. Cl⁶ C07C317/22, 323/20, B41M5/155

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int. Cl⁶ C07C317/22, 323/20, B41M5/155

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

CAS ONLINE

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US, 3522210, A (Union Carbide Corporation), July 28, 1970 (28. 07. 70), Refer to particularly examples 8A, 8B, 9 & CA, 849530, A	1, 2
X	Aust. J. Chem., Vol. 40, No. 1, (1987), Trevor W. Hambley, et al "Synthesis and Properties of Optically Active Coronands Incorporating Sulfoxide and Sulfoximine Functionality" refer to pages 61 to 78, particularly page 65, compound No. (26)	1
A	JP, 5-194368, A (Nippon Soda Co., Ltd.), August 3, 1993 (03. 08. 93), Claim & WO, 93/06074, A1 & EP, 563392, A1	1 - 5

Further documents are listed in the continuation of Box C.

See patent family annex.

- * Special categories of cited documents:
- "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- "E" earlier document but published on or after the international filing date
- "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed
- "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
- "&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search August 11, 1995 (11. 08. 95)	Date of mailing of the international search report August 29, 1995 (29. 08. 95)
Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office Facsimile No.	Authorized officer Telephone No.

A. 発明の属する分野の分類(国際特許分類(IPC))

Int. Cl. C07C 317/22, 323/20, B41M5/155

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料(国際特許分類(IPC))

Int. Cl. C07C 317/22, 323/20, B41M5/155

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

国際調査で使用した電子データベース(データベースの名称、調査に使用した用語)

CAS ONLINE

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	US, 3522210, A (Union Carbide Corporation) 28. 7月. 1970 (28. 07. 70), 特に EXAMPLE 8A, 8B, 9 参照 & CA, 849530, A	1, 2
X	Aust. J. Chem., 第40巻, 第1号, (1987), Trevor W. Hambley, et al 「Synthesis and Properties of Optically Active Coronands	1

 C欄の続きにも文献が列挙されている。 パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

- 「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
 「E」先行文献ではあるが、国際出願日以後に公表されたもの
 「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日
 若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献
 (理由を付す)
 「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
 「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日
 の後に公表された文献

- 「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と
 矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のため
 に引用するもの
 「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規
 性又は進歩性がないと考えられるもの
 「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文
 献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性
 がないと考えられるもの
 「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

11. 08. 95

国際調査報告の発送日

29.08.95

名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号100

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官(権限のある職員)

西川和子

4 H 7 4 1 9

④

電話番号 03-3581-1101 内線 3444

C(続き) 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	Incorporating Sulfoxide and Sulfoximine Functionality」 第61-78頁, 特に第65頁 化合物番号(26)参照 JP, 5-194368, A(日本曹達株式会社), 3. 8月. 1993(03. 08. 93), 特許請求の範囲&WO, 93/06074, A1 &EP, 563392, A1	1-5